

Japanese Examined Patent Publication No.H7-62766

(JP-B-7-62766)

Title: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

Claim:

1. A toner for developing an electrostatic charge image comprising at least one metal salt selected from the group consisting of a metal salt of salicylic acid and a metal salt of salicylic acid derivatives.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-62766

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)7月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/097			G 0 3 G 9/ 08	3 4 4

発明の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭60-287318	(71) 出願人	999999999 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	昭和60年(1985)12月19日	(72) 発明者	野村 芳弘 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
(65) 公開番号	特開昭62-145255	(72) 発明者	井出 典明 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
(43) 公開日	昭和62年(1987)6月29日	(72) 発明者	大滝 一実 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 佐田 守雄
		審査官	菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 サリチル酸金属塩及びサリチル酸の金属塩よりなる群の少なくとも 1 種を含有したことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は静電荷像現像用トナーに関し、群しくは、特定の化合物を荷電制御剤（極性制御剤）として含有せしめてなる静電荷像現像用トナーに関する。

従来技術

電子写真感光体や静電記録体などのうえに形成された静電潜像を現像する手段としては、液体現像剤を用いる方式（湿式現像法）と、結着樹脂中に着色剤を分散させたトナー或いはこのトナーを固体キャリアと混合した一成分型乃至二成分型乾式現像剤を用いる方式（乾式現像

2

法）とが一般に採用されている。そして、これら方式にはそれぞれ長所・短所があるが、現在では乾式現像法が多く利用されている。

ところで、前記のトナー（現像粉）においては単に結着樹脂に染料、顔料などの着色剤を分散させただけのものでは望ましい帯電性が得られないため、これに荷電制御剤（極性制御剤）が適当量添加されているのが普通である。従来の荷電制御剤の代表例としては、(i) トナーに正電荷を与えるものとして例えばニグロシン系染料が、また (ii) トナーに負電荷を与えるものとして例えば含クロムモノアゾ錯体、含クロムサリチル酸化合物錯体、含クロル有機染料（銅フタロシアニングリーン、含クロルモノアゾ染料）のごとき含金属染料があげられる。だが、こうした従来の荷電制御剤は、大方有色物質であるか結着樹脂との相溶性或いは濡れ性に劣り、或い

10

3

は、昇華性であるために、長期にわたって良好な荷電制御性をもたない物質であるか等のため、カラー電子写真用トナーには不向きである。

加えて、こうした従来の荷電制御剤を含有したトナーは初期には良好な現像特性を示すものの、寿命が短かくかつ環境安定性（温湿度変化に対する安定度合い）が悪いといった欠点をもっている。なお、これら従来の着色剤及び荷電制御剤については特公昭48-25941号、特公昭48-26784号、特公昭49-20225号、特開昭50-140137号、特開昭50-142037号、特開昭50-142038号、特公昭46-43440号、特公昭48-30899号、特公昭49-46423号、特公昭49-26909号、特開昭49-51949号、特開昭49-134303号などの公報に開示されている。

もっとも、トナーを負帯電に制御するために結着樹脂として塩素化パラフィン、不飽和ポリエステルなどを使用することや、当初から一種の架橋構造を有した特定のポリエステル樹脂（非線状化低融点芳香族樹脂とサリチル酸キレート化物との反応物のごときもの）を使用することは知られているが、これら樹脂ではバインダーとしての所望の分子量が得られにくく、そのためトナーとしての重要な熱特性（定着時ヒートロールでの熔融特性）が得られずヒートローラへのコピー巻き付きによるコピー排出ミス、ペーパー上のトナー像がローラー面へ移行し文字が不鮮明となるオフセット現象を起こしやすいといった不都合が認められていた。

目的

本発明の第一の目的は、無色の極性制御剤を含有させることにより、色材本来の色を損なうことなく長期にわたって負に荷電制御された一成分型乃至二成分型乾式現像剤におけるトナーを提供するものである。本発明の第二の目的は、常に安定した画像が得られるのは勿論のこと、高速現像に適し、耐久性かつ環境安定性にすぐれた静電荷像現像用トナーを提供するものである。本発明の第三の目的は、オフセット現象を起こすことのない乾式トナーを提供するものである。

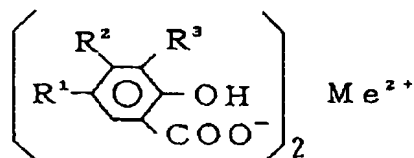
構成

本発明の静電荷像現像用トナーは、サリチル酸金属塩及びサリチル酸誘導体の金属塩よりなる群の少なくとも1種を荷電制御剤として含有せしめたことを特徴としている。

ちなみに、本発明らは乾式トナーの荷電制御についていろいろ研究し検討したところ、サリチル酸の金属塩（特に亜鉛塩）及びサリチル酸誘導体の金属塩（特に亜鉛塩）が荷電制御剤としてきわめて有効であることを確かめた。本発明はそうした知見に基づいてなされたものである。

本発明で荷電制御剤として用いられるサリチル酸又はサリチル酸誘導体の金属塩は下記の一般式によって表すことができる。

4



（但し R^1 、 R^2 および R^3 は水素又は炭素数1～10のアルキル基或いはアリル基であるが特に水素又は炭素数1～6のアルキル基或いはアリル基が望ましい。ここで R^1 、 R^2 および R^3 は同時に同じであっても異なってもよい。また、 Me は亜鉛、ニッケル、コバルト、鉛、クロムから選ばれるいずれかの金属であるが特に亜鉛が望ましい。）

かかる一般式で表わされた金属塩は、CLARK, J. L. Kao, H. (1948) J. Amer. Chem. Soc. 70, 2151に記載された方法によって容易に合成することができる。例えば、溶媒中に2モルのサリチル酸ナトリウム塩（サリチル酸誘導体のナトリウム塩を含む）と、1モルの塩化亜鉛とを添加し混合し、加温して攪拌することにより亜鉛塩として得ることができる。この金属塩は白色を呈する結晶であり、トナーバインダー中に分散させた場合にも着色を示さないものである。金属塩が亜鉛塩以外のものについても上記の方法に準じて製造することができる。これら金属塩は単独で用いられても二種以上の併用であってもかまわない。本発明のトナーはこうした化合物とともに着色剤及び結着樹脂を必須成分としてつくられている。

本発明で用いられる着色剤には従来マゼンタ、シアン、イエローなどのカラートナー用着色剤として使用されてきたものの全てが適用できる。具体的には、群青、紺青、シリカ、アルミナ、チタンのとき無機顔料類；アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キナクドリン系染料、ペリレン系染料、インジゴ系染料、塩基性染料及びそのレーキ塩のごとき有機系染料類などが例示でき、必要によっては、カーボンブラックも本発明で用いられてよい。これら着色剤は二種以上の混合使用も可能である。なお、これらのうちでもキナクリドン（マゼンタトナー用）、銅フタロシアニン（シアントナー用）、ベンジジンイエロー（イエロートナー用）の使用が望ましい。

また、本発明で用いられる結着樹脂も上記着色剤と同様にこれまでトナー用結着樹脂として使用されてきたものの全てが適用できる。具体的には、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体などのスチレン系樹脂をはじめ、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、マレイン酸樹脂、クロマン樹脂、塩素化パラフィン、キシレン樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが例示できる。これら結着樹脂の二種以上が適宜混合されて用いられてよい

ことはいうまでもない。なお、これらのうちでもポリスチレン、スチレン系樹脂及びエポキシ系樹脂の使用が有利である。

本発明のトナーには上記成分のほかに必要なに応じてトナーの熱特性、電気特性、物理特性などを調整する目的で各種の可塑剤（フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなど）、抵抗調整剤（酸化スズ、酸化鉛、酸化アンチモンなど）等の助剤を添加することも可能である。

トナー中に占める前記金属塩の量は、結着樹脂100重量部に対し0.1~10重量部好ましくは0.5~7重量部程度である。また、トナー中に占める着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対し0.5~10重量部好ましくは1~7重量部程度である。

更に、本発明においてはトナー粒子（5~20 μ m）の製造後、これにTiO₂、Al₂O₃、SiO₂などの微粉末を添加しこれらでトナー粒子表面を被覆せしめることによってトナーの流動性の改質を図ったり、ステアリン酸亜鉛、フタル酸などを添加して感光体の劣化防止を図ったりすることも効果的である。

記述のように、本発明トナーはタッチダウン方式の二成分型現像剤として使用することや、磁性体（マグネタイト粉末など）を添加分散させて通常の一成分型トナーとして使用することが可能であり、さらに、キャリアと混合されて二成分型現像剤として使用することが可能である。

キャリアとしては粒径50~300 μ mくらいの芯材（鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉、ガラスビーズなど）の表面にスチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など或いはこれら樹脂の混合物をコーティングしたものが使用される。特に、本発明トナーのようにその中に特定の金属塩（サリチル酸の亜鉛塩、サリチル酸誘導体の亜鉛塩のごとき化合物）が添加されている場合には、その金属塩に対してより所望の安定した負帯電を与えるうえから、前記キャリアの被覆樹脂としてはシリコーン樹脂ないしシリコーン樹脂中に導電性微粉末を分散させたものの使用が有利である。

なお、サルチル酸又はサリチル酸の金属錯体を荷電制御剤として用いること（特開昭55-42752号公報）は知られているが、このものでは下記にみられるように本発明者らが意図する程度には効果が得られない。

次に実施例及び比較例を示す。ここでの部はすべて重量部である。

実施例1

スチレン-nブチルメタクリレート共重合体 100部
銅フタロシアニンブルー（東洋インキ社製 リオノゲンブルー-KL） 5部
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩 3部

を熱ロールミルで熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、エアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。得られた微粉末を分級し5~20 μ mの粒径にして本発明に係る青色トナーをつくった。このトナー3.5部とキャリア（膜厚的1 μ mのシリコーン樹脂コート層を有する粒径約100 μ mの球状フェライト粉）100部とを混合して二成分型乾式現像剤とした。これのブローオフ法による帯電量は-18 μ C/qと測定された。

この現像剤を用い、10°C15%RH、20°C60%RH乾式電子複写機（リコー社製リコピーFT5050）により現像を行なったところ、カブりのない鮮明な青色トナー画像が得られた。また、5000枚の連続複写を行なっても複写品質の低下はみられなかった。さらに30°C、90%RHの環境下で1000枚連続コピーしたが、画像品質は変化せず良好な品質が維持された。前記亜鉛塩の代りにクロム塩を用いたところ、亜鉛塩に比べ若干劣るものの良好な結果が得られるのが認められた。

比較例1

トナー成分を下記のものに代えた以外は実施例1とまったく同様にして比較トナーを作製し二成分型乾式現像剤をつくった。

スチレン-2ヘキシルエチルアクリレート-nブチルメタクリレート共重合体 100部
銅フタロシアニンブルー（東洋インキ社製 リオノゲンブルー-KL） 5部
含クロムモノアゾ錯体 0.5部

この比較現像剤のブローオフ法による帯電量は-7 μ C/qと測定された。

続いて、この比較現像剤を用い実施例1と同様にして現像したところ暗青色の色調のコピーが得られた。また、5000枚の連続複写した後では、現像剤のブローオフ法により帯電量は-5 μ C/qを割り、地肌部の汚れた不鮮明な画像となった。

比較例2

トナー成分を下記のものに代えた以外は実施例1とまったく同様にしてやや緑色化した青色のトナーを作製し、二成分型乾式現像剤をつくった。

スチレン-nブチルメタクリレート共重合体 100部
銅フタロシアニンブルー（東洋インキ社製 リオノゲンブルー-KL） 5部
3,5-ジターシャリーブチルサルチル酸クロム錯化合物 0.5部

この比較現像剤のブローオフ法による帯電量は-13 μ C/qと測定された。

続いて、この比較現像剤を用い実施例1と同様にして現像したところややにじりのある青色コピーが得られた。また、5000枚の連続複写した後では、現像剤のブローオフ法による帯電量は-6 μ C/qまで低下し、地肌部の汚れた不鮮明な画像となった。さらに30°C、90%RHの環境下で連続コピーしたところ帯電量は-3 μ C/qまで低下

10

20

30

40

50

し、地肌部は一層汚れたものとなった。

実施例2

実施例1の顔料を黄色染料(ネオザボンイエロー073)に代えた以外は実施例1とまったく同様にして本発明に係るトナーを作製し二成分型乾式現像剤をつくった。このブローオフ法による帯電量は $-20\mu\text{C}/\text{g}$ であった。続いて、この現像剤を用い実施例1と同様にして現像したところカブリのない黄色トナー画像が得られた。また、10000枚の連続複写を行なっても複写品質の低下は見られなかった。

実施例3

トナー成分を下記のものに代えた以外は実施例1とまったく同様にして本発明に係る粒径 $5\sim 20\mu\text{m}$ の赤色トナーを作製し二成分型乾式現像剤をつくった。このブローオフ法による帯電量は $-21\mu\text{C}/\text{g}$ であった。

スチレン-nブチルメタクリレート共重合体	100部
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩(オリエント化学製ポイントロンE-84)	3部
ナフトールレッドFGR(ヘキスト社製)	5部

この現像剤を用いリコー社製電子複写機(FT4060)で60000枚の連続複写をしたところ安定でかつ良好な赤色コピーが60000枚後も得られた。

実施例4

トナー成分を下記のものに代えた以外は実施例1とまったく同様にして本発明に係る粒径 $5\sim 20\mu\text{m}$ の緑色トナーを作製し二成分型乾式現像剤をつくった。このブローオフ法による帯電量は $-15\mu\text{C}/\text{g}$ であった。

スチレン-nブチルメタクリレート共重合体	100部
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩(オリエント化学製ポイントロンE-84)	3部
銅フタレンアニンブルー(東洋インキ社製リオノゲンブルーMG5)	2部
リオノールイエローFGN-T(東洋インキ社製)	5部

この現像剤を用いリコー社製電子複写機(FT4060)で60000枚の連続複写をしたところ安定でかつ良好な緑色コピーが60000枚後も得られた。

実施例5

トナー成分を下記のものに代えた以外は実施例1とまったく同様にして本発明に係る粒径 $5\sim 20\mu\text{m}$ のトナーを作製し二成分型乾式現像剤をつくった。このブローオフ法による帯電量は $-20\mu\text{C}/\text{g}$ であった。

スチレン-nブチルメタクリレート共重合体	100部
ポリプロピレン(三洋化成社製ビスコール330P)	4部
カーボンブラック	13部
3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩	2部

この現像剤を用い実施例1と同様にして現像したところカブリのない黒色トナー画像が得られた。また、20000枚の連続複写を行なっても複写品質の低下は見られなかった。

また、このトナーを用いてタッチダウン現像方式を採用

した電子写真複写機(リコー社製反転現像機 マイリコビーM5)で画像出しを行なったところ、現像スリーブ上のトナーの帯電量は $-15\mu\text{C}/\text{g}$ で、カブリのない鮮明な黒色画像が得られた。20000枚の連続複写を行なっても複写品質の低下は見られなかった。なお、ここでのトナーの帯電量の値は、現像スリーブ上より吸引したときに流れた電荷量及び吸引トナー重量より求めたものである。

実施例6

- 10 トナー成分を下記のものに代えた以外は実施例1と同様にして粒径 $5\sim 15\mu\text{m}$ のトナーをつくった。
- | | |
|---|-----|
| スチレン-nブチルメタクリレート共重合体 | 50部 |
| Fe_3O_4 (EPT500 戸田工業社製) | 50部 |
| 3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩 | 2部 |
- このトナーを用いてタッチダウン現像方式を採用した電子写真複写機(リコー社製反転現像機 マイリコビーM10)で画像出しを行なったところ、現像スリーブ上のトナーの帯電量は $-10\mu\text{C}/\text{g}$ で、カブリのない鮮明な黒色画像が得られた。20000枚の連続複写を行なっても複写品質の低下は見られなかった。

比較例3

トナー成分を下記のものに代えた以外は実施例6と同様にして粒径 $5\sim 20\mu\text{m}$ のトナーをつくった。

スチレン-nブチルメタクリレート共重合体	50部
BL-250(チタン工業社製 Fe_3O_4 マグネタイト)	50部
ポイントロンS-34(オリエント化学社製 含クロム錯体)	2部

このトナーを用いて電子写真複写機(リコー社製 マイリコビーM10)で画像出しを行なったところ、現像スリーブ上のトナーの帯電量は初期 $-15\mu\text{C}/\text{g}$ で鮮明な黒色画像が得られたが、5000枚の連続複写を行なったところ現像スリーブ上のトナーの帯電量が $-4\mu\text{C}/\text{g}$ に低下し、地肌部の汚れた不鮮明な画像となった。

実施例7

トナー成分を下記

- | | |
|---|-----|
| 飽和ポリエステル樹脂 | 50部 |
| ポリプロピレン(三洋化成社製 ビスコール330) | 3部 |
| Fe_3O_4 (戸田工業社製黒色磁性材料 EPT500) | 30部 |
| 3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸亜鉛塩 | 2部 |
- 40 のものに代えた以外は実施例1と同様にして粒径 $5\sim 20\mu\text{m}$ のトナーをつくり反転現像機(リコー社製 マイリコビーM10)で画像出しを行なったところ、現像スリーブ上のトナーの帯電量は $-13\mu\text{C}/\text{g}$ でカブリのない鮮明な画像が得られた。また、20000枚の連続複写を行なっても複写品質の低下は見られなかった。

効果

実施例の記載から明らかなように、特定の金属塩(特にサリチル酸又はサリチル酸誘導体の亜鉛塩)を極性制御剤として含有させた本発明トナーは温湿度の影響をほとんど受けず、加えて多数枚コピーを得るうえでも有効な

ものである。

フロントページの続き

(72)発明者 富田 正実
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 登坂 八郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 南谷 俊樹
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 折原 基
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(56)参考文献 特開 昭53-127726 (J P, A)
特開 昭56-6247 (J P, A)
特開 昭57-101853 (J P, A)
特開 昭58-1158 (J P, A)

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第17条の3の規定による補正

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成11年（1999）8月9日

【公告番号】特公平7-62766

【公告日】平成7年（1995）7月5日

【年通号数】特許公報7-1570

【出願番号】特願昭60-287318

【特許番号】2138808

【国際特許分類第6版】

G03G 9/097

【F I】

G03G 9/08 344

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 サリチル酸亜鉛塩及びサリチル酸誘導体の亜鉛塩よりなる群の少なくとも1種を含有したことを特徴とする静電荷像現像用トナー。」と補正する。

2 第3欄37～40行「本発明の……としている。」を「本発明の静電荷像現像用トナーは、サリチル酸亜鉛塩及びサリチル酸誘導体の亜鉛塩よりなる群の少なくとも1種を含有せしめたことを特徴としている。」と補正

する。

3 第3欄41行「ちなみに、本発明らは」を「ちなみに、本発明者らは」と補正する。

4 第4欄10～12行「また、……望ましい。）」を「また、Meは特に亜鉛が望ましい。）」と補正する。

5 第6欄16～17行「亜鉛塩に……認められた。」を「良好な結果が得られるものの亜鉛塩に比べ若干劣るのが認められた。」と補正する。